

Sur l'obtention de

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ALLYLIQUES DES CHAINES GRASSES MONOINSATURÉES*

II. — OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SELENIUEUX

(Mémoire Scientifique)

Arlette TUBUL-PERETZ,
M. NAUDET et E. UCCIANI

Laboratoire de Chimie des Corps Gras

Faculté des Sciences — Marseille

RFCG - 66-09

RESUME

De l'acide oléique a été oxydé, au sein de solvants variés, par l'anhydride sélénieux, en vue de préparer des acides hydroxy-insaturés allyliques. Les conditions opératoires les plus favorables ont été recherchées et la composition complète des mélanges réactionnels déterminée.

SUMMARY

On the obtainment of hydroxy allylic derivatives of mono unsaturated fatty chains. II - Oxidation with Se O₂.

Oleic acid has been oxidized into different solvents with Se O₂ on purpose to yield hydroxy allylic unsaturated acids. The best procedures have been sought and the whole composition of reactional mixtures determined.

Nous avons dans le premier article (1) de cette série rappelé tout l'intérêt que présente l'introduction d'une fonction hydroxyle dans une chaîne grasse insaturée, et montré que l'hydroxylation allylique, c'est-à-dire la création de systèmes du type — CH — CH = CH —,



!une des formes les plus prometteuses de cette réaction, car à la fois elle respecte l'insaturation initiale de la chaîne et impose à l'hydroxyle une position relativement définie.

La première voie d'obtention des chaînes hydroxylées allyliques que nous avons explorée (1) a été l'hydrolyse des bromures allyliques.

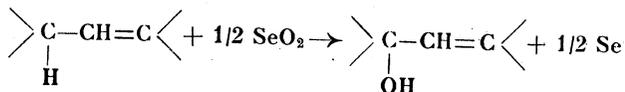
Bien que cette technique puisse être mise en œuvre de façon assez simple, elle nécessite néanmoins plusieurs étapes successives et l'on peut se demander s'il n'existe pas de réactifs permettant d'arriver plus simplement au produit désiré. Parmi les réactifs de la chimie organique susceptibles de remplir ce rôle, c'est-à-dire d'introduire directement un hydroxyle en α d'un système insaturé, l'anhydride sélénieux ou dioxyde de sélénium SeO₂, est l'un des plus connus. Après que Riley (2) en 1932 eut le premier signalé les propriétés oxydantes particulières de l'anhydride sélénieux vis-à-vis des oléfines, l'emploi de ce réactif s'est largement étendu (3, 4, 5), principalement en pétrochimie, cette réaction n'ayant que fort peu retenu l'attention des lipochimistes (6, 7).

De l'ensemble des travaux publiés et en parti-

(*) Ce travail a été réalisé grâce à une subvention du service des Recherches du Département pour l'Agriculture des Etats-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier ici pour l'aide apportée.

culier des recherches de Guillemonat (3) sur l'oxydation d'oléfines de structures variées, quelques principes d'ordre général peuvent être dégagés :

— Le schéma global de la réaction est le suivant :



— Si SeO_2 attaque préférentiellement les carbones situés en α des groupements électrons attracteurs (8) (tels les doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène) son action n'est pas entièrement spécifique et la formation à partir d'oléfines, en particulier, de diols adjacents saturés a été signalée (9).

— De plus, l'oxydation ne se limite pas à la

formation d'hydroxyles, mais peut en fonction des conditions opératoires se poursuivre et engendrer des groupements carbonyles et même carboxyles (8).

I. — OXYDATION EN MILIEU ACÉTYLANT

Nos premiers essais d'hydroxylation de l'acide oléique par SeO_2 furent effectués dans les conditions opératoires préconisées par Guillemonat pour les oléfines courtes (3).

De l'acide oléique (1 mole) dissous dans un mélange anhydride acétique/acide acétique est porté à 70° . On ajoute progressivement en 4 heures 0,35 mole d'anhydride sélénieux puis on porte à ébullition (110° environ) pendant 7 heures. Par large dilution à l'eau et extraction à l'éther de pétrole, on obtient un produit hui-

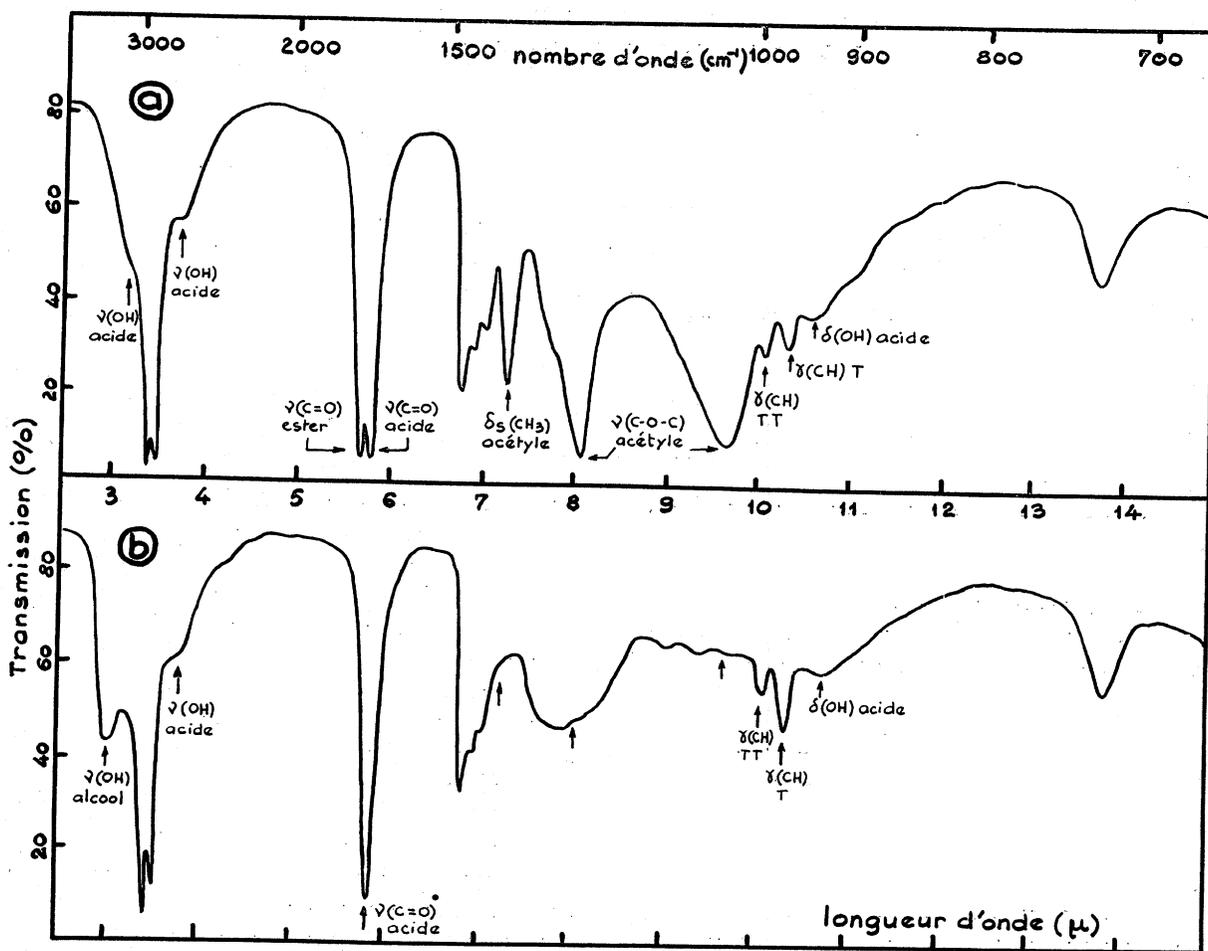


Figure 1

Spectres infrarouges du produit d'oxydation de l'acide oléique par SeO_2 au sein du mélange acide acétique/anhydride acétique

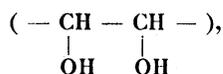
(a) Produit brut (b) Produit saponifié

lieux. La récupération de ce produit ne s'accompagne d'aucune séparation de sélénium. Son étude par voie chimique et par spectrographie infrarouge (spectre a de la figure 1) indique qu'il s'agit d'un mélange renfermant principalement des acides insaturés hydroxylés, toutes les fonctions hydroxyles présentes étant acétylées.

Le produit brut est traité par de la potasse alcoolique en excès au reflux pour saponifier les acétates puis la phase grasse est récupérée par dilution, acidification et extraction à l'éther sulfurique. Aucune précipitation de sélénium ne se produit pendant la saponification et la dilution. Lors de l'acidification, par contre, environ la moitié du sélénium mis en jeu précipite sous forme d'une fine poudre rouge (sélénium monoclinique). Pour éliminer le reste du sélénium il est nécessaire d'agiter pendant un temps prolongé la phase grasse avec du mercure selon les indications de Jacques et coll. (10).

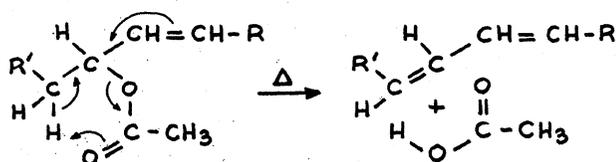
L'étude par voie chimique et par voie spectrographique aussi bien ultraviolette qu'infrarouge (spectre b de la figure 1) de la phase grasse débarrassée de sélénium, indique que celle-ci renferme :

— des fonctions hydroxyles, dont certaines sont associées en systèmes α -diols



- des groupements carbonyles,
- des liaisons éthyléniques isolées en majeure partie en forme *trans*,
- des diènes conjugués principalement *cis-trans* et *trans-trans*.

La formation de certains sous-produits (cétones et diènes conjugués) résulte vraisemblablement de conditions opératoires trop énergiques. On peut en effet logiquement penser que les cétones proviennent d'une oxydation trop brutale, tandis que les diènes conjugués doivent résulter d'une pyrolyse des acétates allyliques particulièrement fragiles :



En vue de vérifier ces hypothèses et de rechercher les conditions optimales de réaction, nous avons procédé à une étude systématique dont les résultats les plus probants sont réunis dans le tableau I.

Nous avons ainsi pu constater (essais 1 à 3) qu'en réduisant, puis en supprimant le chauffage à 110°, on peut faire disparaître complètement la formation de fonctions cétones et réduire de façon très importante la pyrolyse des acétates allyliques. Il faut d'ailleurs préciser à ce propos que les valeurs données pour les absorptions spécifiques à 232 m μ ne sont pas corrigées pour la valeur de l'absorption de fond, toujours assez importante. En contrepartie de la diminution de la pyrolyse et de la non-formation des carbonyles, la quantité totale des hydroxyles présents dans le milieu s'accroît nettement. On remarquera enfin que la quantité d'hydroxyles présents sous forme d' α -diols diminue également.

La formation de ces α -diols est une réaction secondaire qui paraît inévitable. En effet, le résultat d'essais analogues à l'essai 3, mais de durée variable et dans lesquels l'anhydride sélénieux a été introduit en une fois au début de l'expérience (figure 2) montre que les diols adjacents se forment dès le début de la réaction en même temps que les autres hydroxyles.

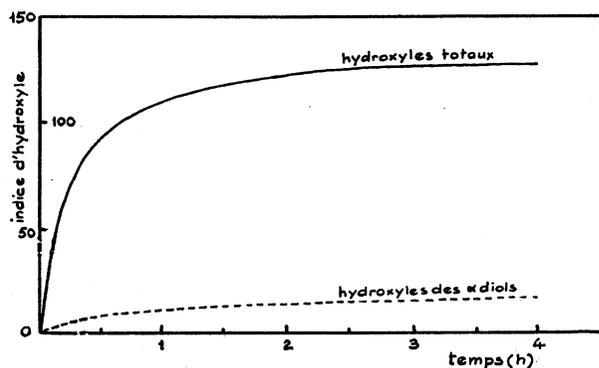


Figure 2

Variations en fonction du temps de l'indice d'hydroxyle et de l'indice d'hydroxyle des α -diols. Oxydation en milieu acétylant

Il n'est pas nécessaire d'après la forme des courbes de la figure 2 de prolonger outre mesure la durée de la réaction, et l'adjonction de SeO₂ peut être accélérée et réalisée en 3 heures sans altérer les caractéristiques du produit final (essai 4).

L'emploi d'acide élaïdique à la place d'acide oléique ne modifie pas de façon sensible les

caractéristiques générales du produit final (essai 5) ; ceci signifie que la forme géométrique de la liaison éthylénique n'influe pas sur le déroulement de la réaction.

A température plus basse (essai 6) la réaction est plus lente, mais son rendement qualitatif et quantitatif n'est pas modifié de façon significative.

La mise en œuvre d'une quantité plus importante de SeO_2 (essai 7) entraîne évidemment une légère augmentation de l'indice d'hydroxyle, mais s'accompagne comme l'avait déjà signalé Guillemonat d'une oxydation plus poussée qui se traduit par la formation de cétones.

L'emploi comme milieu réactionnel de mélanges anhydride/acide acétique n'est pas absolument indispensable. La réaction peut être conduite au sein de l'acide acétique sans grande modification des caractéristiques du produit obtenu (essai 8). Cet essai mérite des observations particulières. Tout d'abord il faut signaler que le produit brut non saponifié renferme à côté d'acétates, des hydroxyles libres qui ne sont pas décelés avec le mélange acide/anhydride ; ceci indique à notre avis qu'il y a d'abord formation des hydroxyles, puis que ceux-ci réagissent ensuite avec le solvant.

D'autre part, on remarquera que la teneur en systèmes α -diols est sensiblement plus faible que dans les produits obtenus au sein du mélange acétylant, tandis que les quantités de systèmes hydroxy-allyliques formés sont, dans les deux cas, sensiblement équivalentes. Il est en effet connu que par déshydratation quantitative en présence d'acide *p.* toluène sulfonique, les chaînes monohydroxylées allyliques sont quantitativement transformées en diènes conjugués, tandis que celles renfermant deux hydroxyles allyliques conduisent à des triènes conjugués. Or les absorptions spécifiques dans l'ultra-violet après déshydratation du produit obtenu dans le mélange acétylant et du produit de réaction en milieu acétique : respectivement 460 et 490 à 232 $\text{m}\mu$ et 91 et 46 à 268 $\text{m}\mu$, ne sont pas significativement différentes. La moindre formation des systèmes α -diols a par suite pour corollaire une augmentation de la teneur en chaînes saturées monohydroxylées dont nous mettrons plus loin en évidence l'existence dans tous les produits d'hydroxylation en milieu acétylant.

Les solutions utilisées sont relativement diluées. Leur concentration peut être augmentée (essais

9 et 10) sans modifier le déroulement de la réaction. Il faut toutefois noter (essai 10) l'apparition de cétones lorsque la concentration dépasse une certaine limite, probablement fonction des autres conditions opératoires utilisées (agitation en particulier).

Une composition approchée des mélanges réactionnels bruts pourrait évidemment être déduite des déterminations effectuées sur le produit brut et sur le produit déshydraté. Il nous a paru toutefois préférable de séparer d'abord les chaînes contenant des fonctions hydroxyles des chaînes n'en renfermant pas, puis d'étudier ensuite séparément chaque fraction. Le fractionnement fut réalisé par chromatographie de partage en phases inversées sur colonne de polyéthylène dans les conditions décrites par Naudet et coll. (11) pour l'isolement préparatif des chaînes oxydées dans les mélanges d'acides gras. Le mélange analysé fut le produit résultant d'un traitement au sein du mélange acide/anhydride acétiques dans les conditions de l'essai 3.

La première fraction — chaînes hydroxylées — représente 59,6 % du produit brut. Elle a les caractéristiques suivantes :

indice d'iode : 62,5

indice d'hydroxyle : 224

indice d'hydroxyle des α diols : 56

indice de carbonyle : 0

Elle ne présente pas dans l'ultraviolet d'absorption caractéristique à 232 $\text{m}\mu$ ni à 268 $\text{m}\mu$, mais par contre on trouve, dans son spectre infrarouge, une bande intense à 10,35 μ (967 cm^{-1}). Ceci indique que les acides hydroxy-insaturés formés ont en majeure partie, sinon en totalité, une structure *trans*. Après déshydratation catalytique la bande dans l'infrarouge s'est déplacée de 10,35 à 10,20 μ (982 cm^{-1}), sans qu'il apparaisse d'accidents notables à 10,53 μ (449 cm^{-1}), ce qui confirme la structure totalement *trans* des chaînes hydroxyinsaturées. Parallèlement, des absorptions dans l'ultra-violet notables apparaissent à 232 $\text{m}\mu$ ($E_{1,1}^1 = 625$) et à 268 $\text{m}\mu$ ($E_{1,1}^1 = 148$).

Ces données permettent de calculer indépendamment les unes des autres les teneurs de la fraction hydroxylée en acides mono- et dihydroxylés et en acide dihydroxystéarique. Le déficit tant pondéral qu'en fonctions hydroxyles est attribué à la présence d'acide monohydroxystéarique dont la concentration est déterminée

par différence. La présence de cet acide est confirmée par chromatographie sur couche mince des esters méthyliques, d'une part, de la fraction hydroxylée, d'autre part du mélange total après déshydratation catalytique sur la plaque même (fig. 3).

Il est par suite justifié d'attribuer à la fraction hydroxylée la composition suivante :

acide monohydroxyélaïdique : 64,2 %

acide dihydroxyélaïdique : 8,4 %

acide monohydroxystéarique : 11,6 %

acide dihydroxystéarique : 15,8 %

Remarquons ici que la présence d'acide monohydroxystéarique a pu qualitativement être décelée par le même procédé dans tous les produits étudiés dans le tableau I ainsi que dans tous les échantillons résultant des essais cinétiques. Dans ce cas une estimation semi-quantitative montre que l'acide hydroxystéarique se forme, aux côtés de l'acide dihydroxystéarique, dès le début de la réaction et que sa formation doit obéir à une loi homothétique de celles régissant aussi bien la

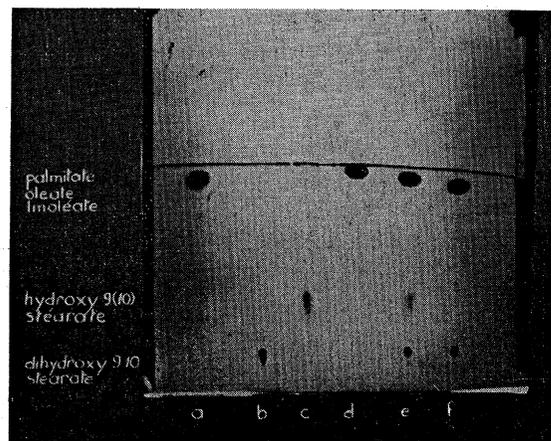


Figure 3

Mise en évidence par chromatographie sur couche mince de la formation d'acide hydroxystéarique

- a) esters méthyliques saturés et insaturés
- b) dihydroxystéarate de méthyle
- c) monohydroxystéarate de méthyle
- d) monohydroxyélaïdate de méthyle
- e) esters méthyliques d'un produit d'oxydation dans le mélange acét, lant
- f) esters méthyliques d'un produit d'oxydation dans le tétrachlore de carbone.

TABLEAU I

Oxydation de l'acide oléique en milieu acétylant

Essai n°	Conditions opératoires					Caractéristiques analytiques des produits obtenus				
	Durée (heures)	Température (° C)	Solvant	Concentration ml/g	Quantité SeO ₂ mol/mol	IJ	I.OH	I. OH des α diols	I.CO	E ₁ à 232 mμ
1	4 puis 7	70 puis 110	acide acétique 2 + anhy- dride acétique 3	6	0,35	93,2	89,1	44,8	16,2	250
2	4 puis 0,5	70 puis 110	— d° —	— d° —	— d° —	61,8	121,0	46,8	9,2	140
3	4	70	— d° —	— d° —	— d° —	51,5	135,8	33,8	0,0	60
4	3	70	— d° —	— d° —	— d° —	54,2	137,5	33,8	0,0	62
5*	4	70	— d° —	— d° —	— d° —	54,8	130,3	37,4	0,0	65
6	6	50	— d° —	— d° —	— d° —	51,0	137,2	35,0	0,0	60
7	4	70	— d° —	— d° —	0,50	51,8	147,0	39,7	15,2	92
8	4	70	acide acétique	— d° —	0,35	59,6	131,2	20,4	0,0	60
9	4	70	— d° —	3	— d° —	57,8	129,5	19,3	0,0	62
10	4	70	— d° —	1,5	— d° —	55,4	126,8	24,2	5,7	59

(*) Substrat : acide élaïdique.

formation des hydroxyles totaux que celle des diols vicinaux.

La fraction non hydroxylée (40,4 % du total) dont l'indice d'iode est égal à 81,7 ne présente pas d'absorption à 10,35 μ , ce qui indique que les monoènes n'ayant pas réagi avec l'anhydride sélénieux sont en forme *cis*. Elle présente par contre une faible bande à 10,20 μ , confirmant une absorption nette à 232 m μ . ($E_{1\%}^{1\text{cm}} = 102$). Sa composition déterminée par chromatographie en phase gazeuse est la suivante :

- acide palmitique : 4,5 %
- acide oléique : 86,6 %
- acide isolinélaïdique conjugué : 8,9 %

La présence de ce dernier composé doit être attribuée à la dégradation de chaînes hydroxylées en position allylique ou de leurs acétates au cours des divers traitements auxquels a été soumis le mélange réactionnel au cours de sa préparation.

La composition du mélange brut de réaction est par suite la suivante :

- acide hydroxyélaïdique : 38,3 %
- acide dihydroxyélaïdique : 5,0 %
- acide monohydroxystéarique : 6,9 %
- acide dihydroxystéarique : 9,4 %
- acide oléique : 35,0 %
- acide isolinélaïdique conjugué : 3,6 %
- acide palmitique : 1,8 %

Précisons de plus ici qu'une étude de structure qui sera détaillée par ailleurs (12) a montré que les acides élaïdiques hydroxylés en position allylique étaient dans ce cas un mélange équilibré des 4 isomères possibles, résultant d'une attaque statistique des deux méthylènes situés de part et d'autre de la liaison éthylénique, et des transpositions partielles accompagnant cette attaque.

II. — OXYDATION AU SEIN DE SOLVANTS DIVERS

Nous avons signalé précédemment qu'en milieu acétylant la totalité, ou au moins la majeure partie des hydroxyles formés sont estérifiés. Ce fait, s'il est parfois favorable, est le plus souvent gênant. Certains auteurs (3,8) ayant signalé que les oxydations par SeO_2 s'effectuaient parfaitement au sein de solvants variés, nous avons

recherché l'influence de la nature du solvant sur le déroulement de la réaction et sur la nature des produits formés. Ces essais ont été conduits dans les conditions utilisées pour l'essai 3 (0,35 mole de SeO_2 par chaîne grasse, ajoutée en 4 heures à une solution à 6 cm³/g portée à 70°).

En milieu non acétylant la saponification du mélange réactionnel est inutile et le sélénium qui doit se former est directement éliminé par agitation prolongée avec du mercure. Les résultats des analyses effectuées sur les mélanges réactionnels obtenus sont reportés sur le tableau II, dans lequel les solvants, auxquels ont été joints pour mémoire l'acide acétique et le mélange acétylant, sont classés par ordre de constante diélectrique croissante.

L'examen des résultats reportés dans ce tableau montre que dans ses grandes lignes l'oxydation par SeO_2 se déroule de façon identique quel que soit le solvant utilisé : formation de chaînes mono- et dihydroxylées en position allylique, formation de systèmes α diols. La spectrographie infrarouge montre de plus que de nombreuses chaînes monoinsaturées (probablement les chaînes hydroxyallyliques) ont une structure *trans*. Enfin l'examen chromatographique sur couche mince permet de constater que seuls les solvants acétylants provoquent la formation de chaînes saturées monohydroxylées. Le traitement d'oxydation, quel que soit le solvant, entraîne toujours une légère déshydratation des chaînes hydroxyinsaturées en diènes conjugués. Enfin dans divers cas il y a également formation d'acides cétoniques.

Une étude en fonction du temps, analogue à celle précédemment décrite, effectuée pour des oxydations dans le tétrachlorure de carbone, montre qu'ici encore les diols adjacents se forment dès le début de l'action de SeO_2 , tandis que les fonctions carbonyles n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps et résultent d'une oxydation des hydroxyles déjà formés puisque ceux-ci tendent à diminuer lorsque la réaction est poursuivie (figure 4). Les acides cétoniques formés, lors d'une oxydation dans CCl_4 , furent séparés au moyen du réactif T de Girard et leurs caractéristiques déterminées (12). Celles-ci indiquent qu'il s'agit presque exclusivement de cétones allyliques — C — CH = CH — sans



qu'il soit possible d'exclure complètement la

TABLEAU II

Oxydation de l'acide oléique dans divers solvants
(t° 70° C, durée 4 h., rapport molaire 0,35, concentration 6 cm³/g)

Essai n°	Solvant		Caractéristiques analytiques							Rendements	
	Nature	Constante diélectrique	IJ	I.OH	I.OH des α diols	I.CO	E ₁ à 232 mμ	E ₁ après déshydratation		d'utili- sation de SeO ₂ (*)	d'hydro- xylation allylique (**)
								à 232 mμ	à 268 mμ		
11	Tétrachlorure de carbone	2,24	60,8	87,9	38,1	15,5	71	327	69	89,5	38,5
12	Benzène	2,28	64,4	87,9	44,8	24,0	95	310	83	100,0	33,3
13	Toluène	2,38	60,5	87,9	42,6	16,7	83	330	65	90,5	37,5
14	Chloroforme	4,81	52,9	107,5	25,0	12,0	70	402	38	98,0	41,8
15	Acétate d'éthyle	6,02	60,2	104,1	19,4	0,0	64	396	41	77,8	53,1
8	Acide acétique	6,15	59,6	131,2	20,4	0,0	60	490	46	98,5	53,6
16	Tétrahydrofurane	7,40	65,7	90,1	20,3	7,1	69	321	56	78,5	44,0
17	Pyridine	12,30	69,4	29,1	19,9	0,0	48	83	15	21,8	25,9
3	Acide acétique - anhydride acétique	14,80	51,5	137,5	34,0	0,0	60	460	91	100,0	54,8
18	Tert. butanol	18,70	64,1	114,2	36,9	0,0	64	372	49	85,8	45,3
19	Ethanol	24,30	76,8	68,4	16,6	0,0	43	205	41	51,4	44,3
20	Diméthyl formamide	37,00	66,6	96,9	43,5	0,0	55	212	59	72,5	34,5

(*) Fonctions oxygénées trouvées × 100 / fonctions oxygénées attendues (= 2,39).

(**) Hydroxyles allyliques × 100 / rendement d'utilisation de SeO₂.

présence à l'état de traces de cétones saturées ou d'acyloïnes.

Les teneurs très faibles et presque constantes en diènes conjugués et la confirmation du fait que les fonctions carbonyles résultent de l'oxy-

dation d'hydroxydes déjà formés, vraisemblablement par la réaction :



nous a permis de calculer le rendement d'utilisation de SeO₂ au sein des divers solvants dans les conditions opératoires utilisées. Ce rendement d'utilisation est total, non seulement dans les solvants acétylants mais également dans le benzène et le chloroforme. Il est égal ou supérieur à 90 % dans le tétrachlorure de carbone et le toluène, égal ou supérieur à 70 % dans les autres solvants à l'exception de la pyridine et de l'éthanol. Les différences de taux d'utilisation doivent être interprétées comme des différences de vitesse de réaction en fonction de la nature du solvant. On doit cependant dans le cas de solvants où cette vitesse est très faible, se demander s'il n'y a pas également compétition entre l'oxydation de la chaîne grasse et celle du solvant.

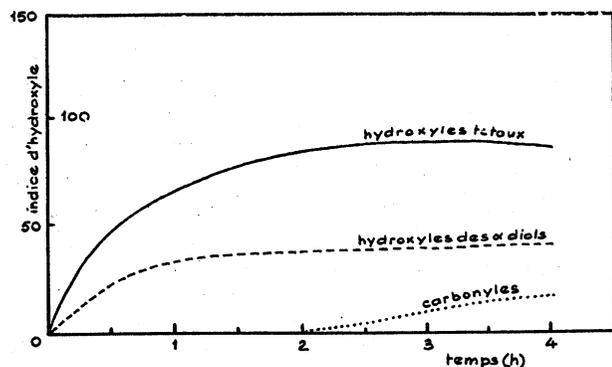


Figure 4

Variation en fonction du temps de la formation des fonctions oxygénées Oxydation au sein du tétrachlorure de carbone

Le rapport entre la quantité d'acides hydroxylés allyliques formés (que l'on peut aisément déduire des absorptions UV après déshydratation) et le taux d'utilisation du SeO_2 peut être traduit en termes de rendement d'hydroxylation allylique. Ces deux rendements constituent alors des guides pour le choix du solvant. Ce choix peut également être orienté par la courbe de la figure 5 sur laquelle a été reporté en fonction de la constante diélectrique du solvant, le rendement relatif en fonctions hydroxyles des systèmes α diols, ainsi que, dans le cas des milieux acétylants, celui en fonctions hydroxyles des acides hydroxylés saturés.

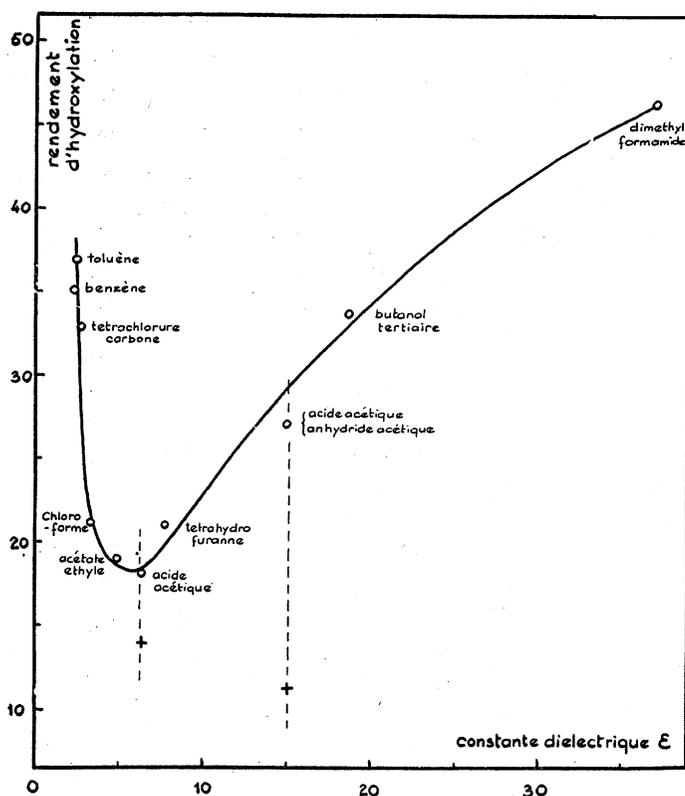


Figure 5

Variation, en fonction de la constante diélectrique du solvant, du rendement relatif en hydroxyles des systèmes α diols
Rendement relatif d'hydroxylation : fonctions hydroxyles \times 100

L'étude des variations de concentration effectuée dans certains solvants seulement, conduit à des conclusions analogues à celles de l'étude effectuée au sein de l'acide acétique. Un essai sans solvant (4 h. à 70°) a de plus montré :

que l'utilisation de 0,35 mole de SeO_2 par chaîne grasse est totale,

qu'il ne se forme pas d'acide monohydroxystéarique,

que les rendements relatifs en hydroxyles allyliques, en hydroxyles de diols vicinaux et en cétones sont respectivement égaux à 65,0 %, à 13,2 % et à 20,9 %.

L'étude de la composition globale d'un produit d'oxydation dans le tétrachlorure de carbone au sein duquel le rendement d'utilisation du SeO_2 n'est que de 90 % en 4 heures a été faite selon le processus précédemment indiqué.

Le mélange obtenu renferme 39,1 % d'acides hydroxylés et cétoniques et 60,9 % d'acides non hydroxylés. La fraction oxydée a les caractéristiques suivantes :

indice d'iode : 65,8
indice d'hydroxyle : 210,0
indice d'hydroxyle des α diols : 71,5
indice de carbonyle : 46,8

Elle présente dans l'ultraviolet un maximum d'absorption à $228 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 102$) attribuable aux systèmes céto-allyliques. Dans l'infrarouge la présence d'une bande intense à $10,35 \mu$ indique que dans ce cas encore les acides hydroxyinsaturés ont une structure *trans*. Le produit déshydraté absorbe nettement dans l'infrarouge à $10,20 \mu$, dans l'ultraviolet à $232 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 664$) et à $268 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 112$). Une chromatographie sur couche mince confirme l'absence d'acide monohydroxystéarique. La fraction non oxydée (I.J. 79,8) ne présente pas dans l'infrarouge d'absorption à $10,35 \mu$, donc tous les monoènes sont en forme *cis*. Ici encore les chaînes monoinsaturées non oxydées n'ont pas subi de phénomènes d'isomérisation. Une légère absorption à $10,20 \mu$ confirmant une absorption notable à $232 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 80$) indique la présence d'une faible proportion de diènes conjugués tout *trans*.

A partir des caractéristiques analytiques de la fraction hydroxylée et des résultats d'une chromatographie en phase gazeuse effectuée sur la fraction non hydroxylée, la composition de chacune de ces fractions a pu être déterminée. La composition globale du mélange réactionnel est alors facile à déduire ; elle est la suivante :

acide monohydroxyélaïdique : 22,8 %
acide dihydroxyélaïdique : 2,3 %
acide dihydroxystéarique : 7,9 %
acide cétoélaïdique : 8,1 %
acide oléique : 52,5 %
acide isolinélaïdique conjugué : 4,7 %
acide palmitique : 1,7 %

L'étude structurale effectuée sur les acides hydroxy-allyliques montre que dans ce cas ceux-ci sont un mélange uniquement des deux isomères correspondant à une transposition totale (12).

PARTIE EXPERIMENTALE

A. — OXYDATION PAR SeO_2 .

Dans un ballon à fond plat de 100 cm³ renfermant un barreau aimanté et muni d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'un tube pour adjonction de solides pulvérulents, on place 5 g d'acide oléique (à 98 % de pureté environ) préalablement dissous dans 30 cm³ du solvant choisi. On porte à 70° par l'intermédiaire d'un bain de polyoxyde d'éthylène placé sur un agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température est atteinte on lance l'agitation et ajoute par petites portions 0,69 g de SeO_2 pulvérulent. Chaque portion de SeO_2 est ajoutée lorsque la précédente s'est solubilisée. A la fin, la solution prend une couleur orangé-rouge.

Divers cas sont alors possibles :

a) le solvant au sein duquel a été effectuée la réaction n'est pas soluble dans l'eau ; il est directement évaporé sous pression réduite et le résidu est repris par l'éther sulfurique. La solution est lavée à l'eau puis séchée sur Na_2SO_4 .

b) le solvant est soluble dans l'eau. Le contenu du ballon est largement dilué à l'eau, et la phase grasse qui décanse, reprise par de l'éther sulfurique. Dans le cas du mélange acétylant ou de l'acide acétique la phase grasse est réunie dans de l'éther de pétrole après dilution à l'eau. La solution étherée est lavée à neutralité puis évaporée. Le produit gras est saponifié par KOH alcoolique 2N en large excès. Après dilution, la solution alcaline est acidifiée et les acides gras repris par l'éther sulfurique. La solution étherée est filtrée pour éliminer le sélénium qui a précipité lors de l'acidification, puis séchée.

Dans tous les cas la solution étherée amenée à une concentration d'environ 20 cm³/g est agitée pendant 16 h. avec 10 g de mercure.

B. — TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Les caractéristiques chimiques et les déterminations spectrographiques ont été faites dans les

conditions déjà décrites (1), habituellement utilisées dans ce laboratoire.

1) Déshydratation catalytique d'après (13).

On dissout dans 150 cm³ de benzène anhydre 500 mg de composé hydroxylé, ajoute 10 mg d'acide p. toluène sulfonique et porte à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement, on lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur Na_2SO_4 et évapore totalement le solvant sous pression réduite à basse température.

2) Séparation des acides hydroxylés par chromatographie sur couche mince.

L'échantillon à analyser préalablement méthylyé est déposé (1 μl dans une solution chloroformique à 1 %) au bas d'une couche mince (0,25 mm) de kieselgel G (d'après Stahl). La plaque est portée à 140° pendant 2 h. pour provoquer la déshydratation des acides hydroxylés allyliques. Après refroidissement dans un exsiccateur en présence de desséchant on développe le chromatogramme par un mélange hexane/oxyde d'éthyle 2/3 vol/vol. puis révèle par carbonisation à 180° après pulvérisation d'une solution sulfurique de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. NAUDET, E. UCCIANI et A. PERETZ, *Revue Franç. Corps Gras*, 11, 247 (1964).
- (2) H.L. RILEY et H.A.C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 2342 (1932).
- (3) A. GUILLEMONAT, Thèse Sciences, Paris (1938).
- (4) N.N. MEL'NIKOV et S. ROKITSKAYA, *J. Gen. Chem. USSR*, 10, 1713 (1940).
- (5) G.R. WAITKINS et C.W. CLARK, *Chem. Revs.* 36, 235 (1945).
- (6) A. TURK, J.W. DAWSON et S. SOLOWAY, *Am. Paint. J.* 28, 9 (1943).
- (7) Y. WATANABÉ, Y. ITO et T. MATSUURA, *J. Sci. Hiroshima Univ. Sér. A* 20, 203 (1957).
- (8) N. RABJOHN, *Organic Reactions*, vol. V, chap. 8, John Wiley and Sons, Inc. Ed. New-York (1949).
- (9) J. COLONGE et M. REYMERNNIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 195 (1956).
- (10) J. JACQUES, G. OURISSON et C. SANDRIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1293 (1955).
- (11) M. NAUDET, A. CHECK EL KAR, S. BIASINI et J. PASERO, *Rev. Franç. Corps Gras* 12, 455 (1965).
- (12) A. TUBUL-PERETZ, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. Chim. France* (1966), sous presse.
- (13) E.F. JENNER et C.A. GROB, *Helv. Chim. Acta* 36, 1936 (1953).

(Manuscrit reçu à la rédaction le 6 - 12 - 1965)

HYFRAN

Hydrogénation Française - S. A. au capital de 2.240.000

LE SPÉCIALISTE DE L'HYDROGÉNATION

Tous travaux à façon du Laboratoire à l'Industrie

HYFRACID

Acides stéariques distillés de pression et d'hydrogénation - Indices d'iode de 6 à 0,1

HYFRANOL

Triglycérides hydrogénés (Suif - Ricin - Palme, etc.)

HYFOL

Acides oléiques bruts, mono ou bi-distillés

GLYCÉRINE CHIMIQUEMENT PURE - CODEX

ACIDES GRAS

Usine et Laboratoire : **BOUSSENS** (Haute-Garonne)

Service commercial : 69, rue Ampère - PARIS 17^e - 622-48-61 et 43-90

Consultez-nous, nous sommes à votre service

Sur l'obtention de

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS ALLYLIQUES DES CHAINES GRASSES MONOINSATURÉES *

II. — OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SELENIUEUX

(Mémoire Scientifique)

Arlette TUBUL-PERETZ,
M. NAUDET et E. UCCIANI

Laboratoire de Chimie des Corps Gras

Faculté des Sciences — Marseille

RFCG - 66-09

RESUME

De l'acide oléique a été oxydé, au sein de solvants variés, par l'anhydride sélénieux, en vue de préparer des acides hydroxy-insaturés allyliques. Les conditions opératoires les plus favorables ont été recherchées et la composition complète des mélanges réactionnels déterminée.

Nous avons dans le premier article (1) de cette série rappelé tout l'intérêt que présente l'introduction d'une fonction hydroxyle dans une chaîne grasse insaturée, et montré que l'hydroxylation allylique, c'est-à-dire la création de systèmes du type — CH — CH = CH — , est



l'une des formes les plus prometteuses de cette réaction, car à la fois elle respecte l'insaturation initiale de la chaîne et impose à l'hydroxyle une position relativement définie.

La première voie d'obtention des chaînes hydroxylées allyliques que nous avons explorée (1) a été l'hydrolyse des bromures allyliques.

(*) Ce travail a été réalisé grâce à une subvention du service des Recherches du Département pour l'Agriculture des Etats-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier ici pour l'aide apportée.

SUMMARY

On the obtainment of hydroxy allylic derivatives of mono unsaturated fatty chains. II - Oxidation with Se O₂.

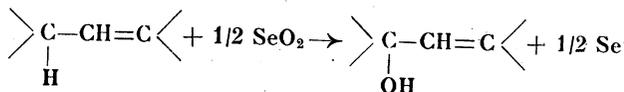
Oleic acid has been oxidized into different solvents with Se O₂ on purpose to yield hydroxy allylic unsaturated acids. The best procedures have been sought and the whole composition of reactional mixtures determined.

Bien que cette technique puisse être mise en œuvre de façon assez simple, elle nécessite néanmoins plusieurs étapes successives et l'on peut se demander s'il n'existe pas de réactifs permettant d'arriver plus simplement au produit désiré. Parmi les réactifs de la chimie organique susceptibles de remplir ce rôle, c'est-à-dire d'introduire directement un hydroxyle en α d'un système insaturé, l'anhydride sélénieux ou dioxyde de sélénium SeO₂, est l'un des plus connus. Après que Riley (2) en 1932 eut le premier signalé les propriétés oxydantes particulières de l'anhydride sélénieux vis-à-vis des oléfines. l'emploi de ce réactif s'est largement étendu (3, 4, 5), principalement en pétrochimie, cette réaction n'ayant que fort peu retenu l'attention des lipochimistes (6, 7).

De l'ensemble des travaux publiés et en parti-

culier des recherches de Guillemonat (3) sur l'oxydation d'oléfines de structures variées, quelques principes d'ordre général peuvent être dégagés :

— Le schéma global de la réaction est le suivant :



— Si SeO_2 attaque préférentiellement les carbones situés en α des groupements électrons attracteurs (8) (tels les doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène) son action n'est pas entièrement spécifique et la formation à partir d'oléfines, en particulier, de diols adjacents saturés a été signalée (9).

— De plus, l'oxydation ne se limite pas à la

formation d'hydroxyles, mais peut en fonction des conditions opératoires se poursuivre et engendrer des groupements carbonyles et même carboxyles (8).

I. — OXYDATION EN MILIEU ACÉTYLANT

Nos premiers essais d'hydroxylation de l'acide oléique par SeO_2 furent effectués dans les conditions opératoires préconisées par Guillemonat pour les oléfines courtes (3).

De l'acide oléique (1 mole) dissous dans un mélange anhydride acétique/acide acétique est porté à 70° . On ajoute progressivement en 4 heures 0,35 mole d'anhydride sélénieux puis on porte à ébullition (110° environ) pendant 7 heures. Par large dilution à l'eau et extraction à l'éther de pétrole, on obtient un produit hui-

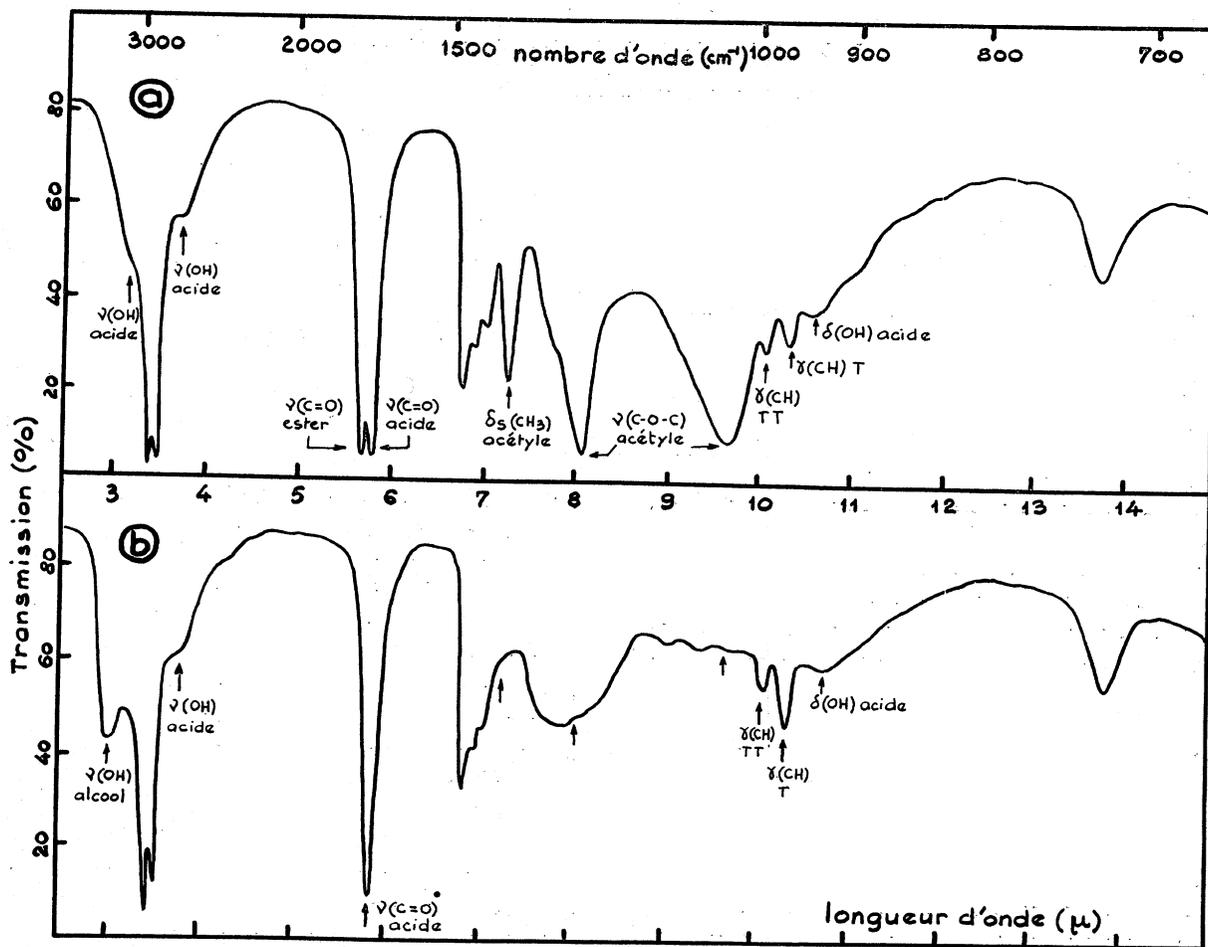


Figure 1

Spectres infrarouges du produit d'oxydation de l'acide oléique par SeO_2 au sein du mélange acide acétique/anhydride acétique

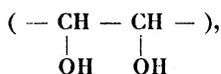
(a) Produit brut (b) Produit saponifié

leux. La récupération de ce produit ne s'accompagne d'aucune séparation de sélénium. Son étude par voie chimique et par spectrographie infrarouge (spectre a de la figure 1) indique qu'il s'agit d'un mélange renfermant principalement des acides insaturés hydroxylés, toutes les fonctions hydroxyles présentes étant acétylées.

Le produit brut est traité par de la potasse alcoolique en excès au reflux pour saponifier les acétates puis la phase grasse est récupérée par dilution, acidification et extraction à l'éther sulfurique. Aucune précipitation de sélénium ne se produit pendant la saponification et la dilution. Lors de l'acidification, par contre, environ la moitié du sélénium mis en jeu précipite sous forme d'une fine poudre rouge (sélénium monoclinique). Pour éliminer le reste du sélénium il est nécessaire d'agiter pendant un temps prolongé la phase grasse avec du mercure selon les indications de Jacques et coll. (10).

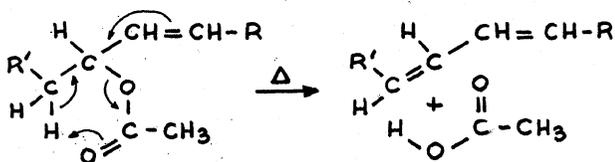
L'étude par voie chimique et par voie spectrographique aussi bien ultraviolette qu'infrarouge (spectre b de la figure 1) de la phase grasse débarrassée de sélénium, indique que celle-ci renferme :

— des fonctions hydroxyles, dont certaines sont associées en systèmes α -diols



- des groupements carbonyles,
- des liaisons éthyléniques isolées en majeure partie en forme *trans*,
- des diènes conjugués principalement *cis-trans* et *trans-trans*.

La formation de certains sous-produits (cétones et diènes conjugués) résulte vraisemblablement de conditions opératoires trop énergiques. On peut en effet logiquement penser que les cétones proviennent d'une oxydation trop brutale, tandis que les diènes conjugués doivent résulter d'une pyrolyse des acétates allyliques particulièrement fragiles :



En vue de vérifier ces hypothèses et de rechercher les conditions optimales de réaction, nous avons procédé à une étude systématique dont les résultats les plus probants sont réunis dans le tableau I.

Nous avons ainsi pu constater (essais 1 à 3) qu'en réduisant, puis en supprimant le chauffage à 110°, on peut faire disparaître complètement la formation de fonctions cétones et réduire de façon très importante la pyrolyse des acétates allyliques. Il faut d'ailleurs préciser à ce propos que les valeurs données pour les absorptions spécifiques à 232 m μ ne sont pas corrigées pour la valeur de l'absorption de fond, toujours assez importante. En contrepartie de la diminution de la pyrolyse et de la non-formation des carbonyles, la quantité totale des hydroxyles présents dans le milieu s'accroît nettement. On remarquera enfin que la quantité d'hydroxyles présents sous forme d' α -diols diminue également.

La formation de ces α -diols est une réaction secondaire qui paraît inévitable. En effet, le résultat d'essais analogues à l'essai 3, mais de durée variable et dans lesquels l'anhydride sélénieux a été introduit en une fois au début de l'expérience (figure 2) montre que les diols adjacents se forment dès le début de la réaction en même temps que les autres hydroxyles.

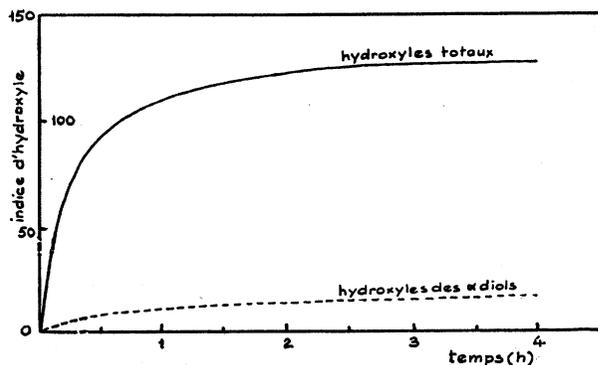


Figure 2. Variations en fonction du temps de l'indice d'hydroxyle et de l'indice d'hydroxyle des α -diols. Oxydation en milieu acétylant

Il n'est pas nécessaire d'après la forme des courbes de la figure 2 de prolonger outre mesure la durée de la réaction, et l'adjonction de SeO₂ peut être accélérée et réalisée en 3 heures sans altérer les caractéristiques du produit final (essai 4).

L'emploi d'acide élaïdique à la place d'acide oléique ne modifie pas de façon sensible les

caractéristiques générales du produit final (essai 5) ; ceci signifie que la forme géométrique de la liaison éthylénique n'influe pas sur le déroulement de la réaction.

A température plus basse (essai 6) la réaction est plus lente, mais son rendement qualitatif et quantitatif n'est pas modifié de façon significative.

La mise en œuvre d'une quantité plus importante de SeO_2 (essai 7) entraîne évidemment une légère augmentation de l'indice d'hydroxyle, mais s'accompagne comme l'avait déjà signalé Guillemonat d'une oxydation plus poussée qui se traduit par la formation de cétones.

L'emploi comme milieu réactionnel de mélanges anhydride/acide acétique n'est pas absolument indispensable. La réaction peut être conduite au sein de l'acide acétique sans grande modification des caractéristiques du produit obtenu (essai 8). Cet essai mérite des observations particulières. Tout d'abord il faut signaler que le produit brut non saponifié renferme à côté d'acétates, des hydroxyles libres qui ne sont pas décelés avec le mélange acide/anhydride ; ceci indique à notre avis qu'il y a d'abord formation des hydroxyles, puis que ceux-ci réagissent ensuite avec le solvant.

D'autre part, on remarquera que la teneur en systèmes α -diols est sensiblement plus faible que dans les produits obtenus au sein du mélange acétylant, tandis que les quantités de systèmes hydroxy-allyliques formés sont, dans les deux cas, sensiblement équivalentes. Il est en effet connu que par déshydratation quantitative en présence d'acide *p.* toluène sulfonique, les chaînes monohydroxylées allyliques sont quantitativement transformées en diènes conjugués, tandis que celles renfermant deux hydroxyles allyliques conduisent à des triènes conjugués. Or les absorptions spécifiques dans l'ultra-violet après déshydratation du produit obtenu dans le mélange acétylant et du produit de réaction en milieu acétique : respectivement 460 et 490 à 232 $\text{m}\mu$ et 91 et 46 à 268 $\text{m}\mu$, ne sont pas significativement différentes. La moindre formation des systèmes α -diols a par suite pour corollaire une augmentation de la teneur en chaînes saturées monohydroxylées dont nous mettrons plus loin en évidence l'existence dans tous les produits d'hydroxylation en milieu acétylant.

Les solutions utilisées sont relativement diluées. Leur concentration peut être augmentée (essais

9 et 10) sans modifier le déroulement de la réaction. Il faut toutefois noter (essai 10) l'apparition de cétones lorsque la concentration dépasse une certaine limite, probablement fonction des autres conditions opératoires utilisées (agitation en particulier).

Une composition approchée des mélanges réactionnels bruts pourrait évidemment être déduite des déterminations effectuées sur le produit brut et sur le produit déshydraté. Il nous a paru toutefois préférable de séparer d'abord les chaînes contenant des fonctions hydroxyles des chaînes n'en renfermant pas, puis d'étudier ensuite séparément chaque fraction. Le fractionnement fut réalisé par chromatographie de partage en phases inversées sur colonne de polyéthylène dans les conditions décrites par Naudet et coll. (11) pour l'isolement préparatif des chaînes oxydées dans les mélanges d'acides gras. Le mélange analysé fut le produit résultant d'un traitement au sein du mélange acide/anhydride acétiques dans les conditions de l'essai 3.

La première fraction — chaînes hydroxylées — représente 59,6 % du produit brut. Elle a les caractéristiques suivantes :

indice d'iode : 62,5

indice d'hydroxyle : 224

indice d'hydroxyle des α diols : 56

indice de carbonyle : 0

Elle ne présente pas dans l'ultraviolet d'absorption caractéristique à 232 $\text{m}\mu$ ni à 268 $\text{m}\mu$, mais par contre on trouve, dans son spectre infrarouge, une bande intense à 10,35 μ (967 cm^{-1}). Ceci indique que les acides hydroxy-insaturés formés ont en majeure partie, sinon en totalité, une structure *trans*. Après déshydratation catalytique la bande dans l'infrarouge s'est déplacée de 10,35 à 10,20 μ (982 cm^{-1}), sans qu'il apparaisse d'accidents notables à 10,53 μ (449 cm^{-1}), ce qui confirme la structure totalement *trans* des chaînes hydroxyinsaturées. Parallèlement, des absorptions dans l'ultra-violet notables apparaissent à 232 $\text{m}\mu$ ($E_{1,1}^1 = 625$) et à 268 $\text{m}\mu$ ($E_{1,1}^1 = 148$).

Ces données permettent de calculer indépendamment les unes des autres les teneurs de la fraction hydroxylée en acides mono- et dihydroxylés et en acide dihydroxystéarique. Le déficit tant pondéral qu'en fonctions hydroxyles est attribué à la présence d'acide monohydroxystéarique dont la concentration est déterminée

par différence. La présence de cet acide est confirmée par chromatographie sur couche mince des esters méthyliques, d'une part, de la fraction hydroxylée, d'autre part du mélange total après déshydratation catalytique sur la plaque même (fig. 3).

Il est par suite justifié d'attribuer à la fraction hydroxylée la composition suivante :

- acide monohydroxyélaïdique : 64,2 %
- acide dihydroxyélaïdique : 8,4 %
- acide monohydroxystéarique : 11,6 %
- acide dihydroxystéarique : 15,8 %

Remarquons ici que la présence d'acide monohydroxystéarique a pu qualitativement être décelée par le même procédé dans tous les produits étudiés dans le tableau I ainsi que dans tous les échantillons résultant des essais cinétiques. Dans ce cas une estimation semi-quantitative montre que l'acide hydroxystéarique se forme, aux côtés de l'acide dihydroxystéarique, dès le début de la réaction et que sa formation doit obéir à une loi homothétique de celles régissant aussi bien la

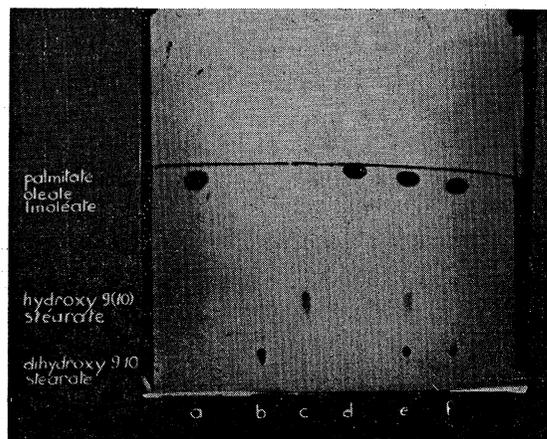


Figure 3

Mise en évidence par chromatographie sur couche mince de la formation d'acide hydroxystéarique

- a) esters méthyliques saturés et insaturés
- b) dihydroxystéarate de méthyle
- c) monohydroxystéarate de méthyle
- d) monohydroxyélaïdate de méthyle
- e) esters méthyliques d'un produit d'oxydation dans le mélange acét, lant
- f) esters méthyliques d'un produit d'oxydation dans le tétrachlorure de carbone.

TABLEAU I

Oxydation de l'acide oléique en milieu acétylant

Essai n°	Conditions opératoires					Caractéristiques analytiques des produits obtenus				
	Durée (heures)	Température (° C)	Solvant	Concentration ml/g	Quantité SeO ₂ mol/mol	IJ	I.OH	I. OH des α diols	I.CO	E ₁ à 232 mμ
1	4 puis 7	70 puis 110	acide acétique 2 + anhy- dride acétique 3	6	0,35	93,2	89,1	44,8	16,2	250
2	4 puis 0,5	70 puis 110	— d° —	— d° —	— d° —	61,8	121,0	46,8	9,2	140
3	4	70	— d° —	— d° —	— d° —	51,5	135,8	33,8	0,0	60
4	3	70	— d° —	— d° —	— d° —	54,2	137,5	33,8	0,0	62
5*	4	70	— d° —	— d° —	— d° —	54,8	130,3	37,4	0,0	65
6	6	50	— d° —	— d° —	— d° —	51,0	137,2	35,0	0,0	60
7	4	70	— d° —	— d° —	0,50	51,8	147,0	39,7	15,2	92
8	4	70	acide acétique	— d° —	0,35	59,6	131,2	20,4	0,0	60
9	4	70	— d° —	3	— d° —	57,8	129,5	19,3	0,0	62
10	4	70	— d° —	1,5	— d° —	55,4	126,8	24,2	5,7	59

(*) Substrat : acide élaïdique.

formation des hydroxyles totaux que celle des diols vicinaux.

La fraction non hydroxylée (40,4 % du total) dont l'indice d'iode est égal à 81,7 ne présente pas d'absorption à 10,35 μ , ce qui indique que les monoènes n'ayant pas réagi avec l'anhydride sélénieux sont en forme *cis*. Elle présente par contre une faible bande à 10,20 μ , confirmant une absorption nette à 232 $m\mu$. ($E_{11}^1 = 102$). Sa composition déterminée par chromatographie en phase gazeuse est la suivante :

- acide palmitique : 4,5 %
- acide oléique : 86,6 %
- acide isolinélaïdique conjugué : 8,9 %

La présence de ce dernier composé doit être attribuée à la dégradation de chaînes hydroxylées en position allylique ou de leurs acétates au cours des divers traitements auxquels a été soumis le mélange réactionnel au cours de sa préparation.

La composition du mélange brut de réaction est par suite la suivante :

- acide hydroxyélaïdique : 38,3 %
- acide dihydroxyélaïdique : 5,0 %
- acide monohydroxystéarique : 6,9 %
- acide dihydroxystéarique : 9,4 %
- acide oléique : 35,0 %
- acide isolinélaïdique conjugué : 3,6 %
- acide palmitique : 1,8 %

Précisons de plus ici qu'une étude de structure qui sera détaillée par ailleurs (12) a montré que les acides élaïdiques hydroxylés en position allylique étaient dans ce cas un mélange équilibré des 4 isomères possibles, résultant d'une attaque statistique des deux méthylènes situés de part et d'autre de la liaison éthylénique, et des transpositions partielles accompagnant cette attaque.

II. — OXYDATION AU SEIN DE SOLVANTS DIVERS

Nous avons signalé précédemment qu'en milieu acétylant la totalité, ou au moins la majeure partie des hydroxyles formés sont estérifiés. Ce fait, s'il est parfois favorable, est le plus souvent gênant. Certains auteurs (3,8) ayant signalé que les oxydations par SeO_2 s'effectuaient parfaitement au sein de solvants variés, nous avons

recherché l'influence de la nature du solvant sur le déroulement de la réaction et sur la nature des produits formés. Ces essais ont été conduits dans les conditions utilisées pour l'essai 3 (0,35 mole de SeO_2 par chaîne grasse, ajoutée en 4 heures à une solution à 6 cm^3/g portée à 70°).

En milieu non acétylant la saponification du mélange réactionnel est inutile et le sélénium qui doit se former est directement éliminé par agitation prolongée avec du mercure. Les résultats des analyses effectuées sur les mélanges réactionnels obtenus sont reportés sur le tableau II, dans lequel les solvants, auxquels ont été joints pour mémoire l'acide acétique et le mélange acétylant, sont classés par ordre de constante diélectrique croissante.

L'examen des résultats reportés dans ce tableau montre que dans ses grandes lignes l'oxydation par SeO_2 se déroule de façon identique quel que soit le solvant utilisé : formation de chaînes mono- et dihydroxylées en position allylique, formation de systèmes α diols. La spectrographie infrarouge montre de plus que de nombreuses chaînes monoinsaturées (probablement les chaînes hydroxyallyliques) ont une structure *trans*. Enfin l'examen chromatographique sur couche mince permet de constater que seuls les solvants acétylants provoquent la formation de chaînes saturées monohydroxylées. Le traitement d'oxydation, quel que soit le solvant, entraîne toujours une légère déshydratation des chaînes hydroxyinsaturées en diènes conjugués. Enfin dans divers cas il y a également formation d'acides cétoniques.

Une étude en fonction du temps, analogue à celle précédemment décrite, effectuée pour des oxydations dans le tétrachlorure de carbone, montre qu'ici encore les diols adjacents se forment dès le début de l'action de SeO_2 , tandis que les fonctions carbonyles n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps et résultent d'une oxydation des hydroxyles déjà formés puis ceux-ci tendent à diminuer lorsque la réaction est poursuivie (figure 4). Les acides cétoniques formés, lors d'une oxydation dans CCl_4 , furent séparés au moyen du réactif T de Girard et leurs caractéristiques déterminées (12). Celles-ci indiquent qu'il s'agit presque exclusivement de cétones allyliques — C — CH = CH — sans



qu'il soit possible d'exclure complètement la

TABLEAU II

Oxydation de l'acide oléique dans divers solvants
(t° 70° C, durée 4 h., rapport molaire 0,35, concentration 6 cm³/g)

Essai n°	Solvant		Caractéristiques analytiques							Rendements	
	Nature	Constante diélectrique	IJ	I.OH	I.OH des α diols	I.CO	E ₁ à 232 mμ	E ₁ après déshydratation		d'utili- sation de SeO ₂ (*)	d'hydro- xylation allylique (**)
								à 232 mμ	à 268 mμ		
11	Tétrachlorure de carbone	2,24	60,8	87,9	38,1	15,5	71	327	69	89,5	38,5
12	Benzène	2,28	64,4	87,9	44,8	24,0	95	310	83	100,0	33,3
13	Toluène	2,38	60,5	87,9	42,6	16,7	83	330	65	90,5	37,5
14	Chloroforme	4,81	52,9	107,5	25,0	12,0	70	402	38	98,0	41,8
15	Acétate d'éthyle	6,02	60,2	104,1	19,4	0,0	64	396	41	77,8	53,1
8	Acide acétique	6,15	59,6	131,2	20,4	0,0	60	490	46	98,5	53,6
16	Tétrahydrofurane	7,40	65,7	90,1	20,3	7,1	69	321	56	78,5	44,0
17	Pyridine	12,30	69,4	29,1	19,9	0,0	48	83	15	21,8	25,9
3	Acide acétique - anhydride acétique	14,80	51,5	137,5	34,0	0,0	60	460	91	100,0	54,8
18	Tert. butanol	18,70	64,1	114,2	36,9	0,0	64	372	49	85,8	45,3
19	Ethanol	24,30	76,8	68,4	16,6	0,0	43	205	41	51,4	44,3
20	Diméthyl formamide	37,00	66,6	96,9	43,5	0,0	55	212	59	72,5	34,5

(*) Fonctions oxygénées trouvées × 100 / fonctions oxygénées attendues (= 2,39).

(**) Hydroxyles allyliques × 100 / rendement d'utilisation de SeO₂.

présence à l'état de traces de cétones saturées ou d'acyloïnes.

Les teneurs très faibles et presque constantes en diènes conjugués et la confirmation du fait que les fonctions carbonyles résultent de l'oxy-

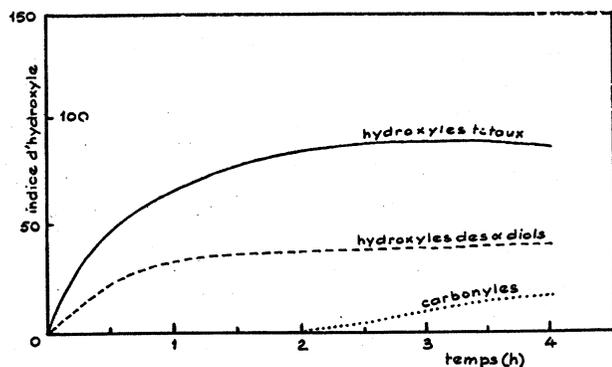


Figure 4

Variation en fonction du temps de la formation des fonctions oxygénées
Oxydation au sein du tétrachlorure de carbone

dation d'hydroxydes déjà formés, vraisemblablement par la réaction :



nous a permis de calculer le rendement d'utilisation de SeO₂ au sein des divers solvants dans les conditions opératoires utilisées. Ce rendement d'utilisation est total, non seulement dans les solvants acétylants mais également dans le benzène et le chloroforme. Il est égal ou supérieur à 90 % dans le tétrachlorure de carbone et le toluène, égal ou supérieur à 70 % dans les autres solvants à l'exception de la pyridine et de l'éthanol. Les différences de taux d'utilisation doivent être interprétées comme des différences de vitesse de réaction en fonction de la nature du solvant. On doit cependant dans le cas de solvants où cette vitesse est très faible, se demander s'il n'y a pas également compétition entre l'oxydation de la chaîne grasse et celle du solvant.

Le rapport entre la quantité d'acides hydroxylés allyliques formés (que l'on peut aisément déduire des absorptions UV après déshydratation) et le taux d'utilisation du SeO_2 peut être traduit en termes de rendement d'hydroxylation allylique. Ces deux rendements constituent alors des guides pour le choix du solvant. Ce choix peut également être orienté par la courbe de la figure 5 sur laquelle a été reporté en fonction de la constante diélectrique du solvant, le rendement relatif en fonctions hydroxyles des systèmes α diols, ainsi que, dans le cas des milieux acétylants, celui en fonctions hydroxyles des acides hydroxylés saturés.

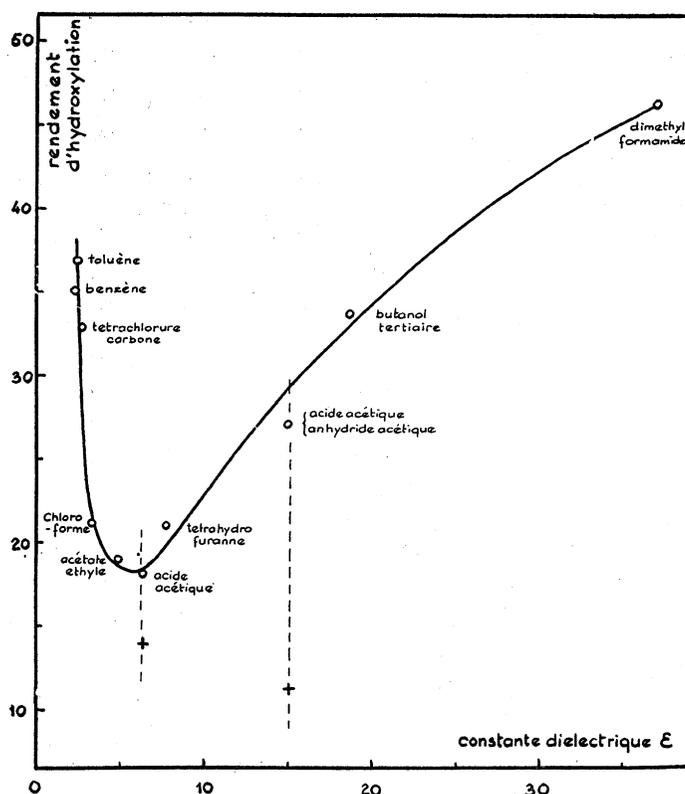


Figure 5

Variation, en fonction de la constante diélectrique du solvant, du rendement relatif en hydroxyles des systèmes α diols
Rendement relatif d'hydroxylation : fonctions hydroxyles \times 100

L'étude des variations de concentration effectuée dans certains solvants seulement, conduit à des conclusions analogues à celles de l'étude effectuée au sein de l'acide acétique. Un essai sans solvant (4 h. à 70°) a de plus montré :

que l'utilisation de 0,35 mole de SeO_2 par chaîne grasse est totale,

qu'il ne se forme pas d'acide monohydroxystéarique,

que les rendements relatifs en hydroxyles allyliques, en hydroxyles de diols vicinaux et en cétones sont respectivement égaux à 65,0 %, à 13,2 % et à 20,9 %.

L'étude de la composition globale d'un produit d'oxydation dans le tétrachlorure de carbone au sein duquel le rendement d'utilisation du SeO_2 n'est que de 90 % en 4 heures a été faite selon le processus précédemment indiqué.

Le mélange obtenu renferme 39,1 % d'acides hydroxylés et cétoniques et 60,9 % d'acides non hydroxylés. La fraction oxydée a les caractéristiques suivantes :

indice d'iode : 65,8
indice d'hydroxyle : 210,0
indice d'hydroxyle des α diols : 71,5
indice de carbonyle : 46,8

Elle présente dans l'ultraviolet un maximum d'absorption à $228 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 102$) attribuable aux systèmes céto-allyliques. Dans l'infrarouge la présence d'une bande intense à $10,35 \mu$ indique que dans ce cas encore les acides hydroxyinsaturés ont une structure *trans*. Le produit déshydraté absorbe nettement dans l'infrarouge à $10,20 \mu$, dans l'ultraviolet à $232 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 664$) et à $268 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 112$). Une chromatographie sur couche mince confirme l'absence d'acide monohydroxystéarique. La fraction non oxydée (I.J. 79,8) ne présente pas dans l'infrarouge d'absorption à $10,35 \mu$, donc tous les monoènes sont en forme *cis*. Ici encore les chaînes monoinsaturées non oxydées n'ont pas subi de phénomènes d'isomérisation. Une légère absorption à $10,20 \mu$ confirmant une absorption notable à $232 \text{ m}\mu$ ($E_{11}^1 = 80$) indique la présence d'une faible proportion de diènes conjugués tout *trans*.

A partir des caractéristiques analytiques de la fraction hydroxylée et des résultats d'une chromatographie en phase gazeuse effectuée sur la fraction non hydroxylée, la composition de chacune de ces fractions a pu être déterminée. La composition globale du mélange réactionnel est alors facile à déduire ; elle est la suivante :

acide monohydroxyélaïdique : 22,8 %
acide dihydroxyélaïdique : 2,3 %
acide dihydroxystéarique : 7,9 %
acide cétoélaïdique : 8,1 %
acide oléique : 52,5 %
acide isolinélaïdique conjugué : 4,7 %
acide palmitique : 1,7 %

L'étude structurale effectuée sur les acides hydroxy-allyliques montre que dans ce cas ceux-ci sont un mélange uniquement des deux isomères correspondant à une transposition totale (12).

PARTIE EXPERIMENTALE

A. — OXYDATION PAR SeO_2 .

Dans un ballon à fond plat de 100 cm³ renfermant un barreau aimanté et muni d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'un tube pour adjonction de solides pulvérulents, on place 5 g d'acide oléique (à 98 % de pureté environ) préalablement dissous dans 30 cm³ du solvant choisi. On porte à 70° par l'intermédiaire d'un bain de polyoxyde d'éthylène placé sur un agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température est atteinte on lance l'agitation et ajoute par petites portions 0,69 g de SeO_2 pulvérulent. Chaque portion de SeO_2 est ajoutée lorsque la précédente s'est solubilisée. A la fin, la solution prend une couleur orangé-rouge.

Divers cas sont alors possibles :

a) le solvant au sein duquel a été effectuée la réaction n'est pas soluble dans l'eau ; il est directement évaporé sous pression réduite et le résidu est repris par l'éther sulfurique. La solution est lavée à l'eau puis séchée sur Na_2SO_4 .

b) le solvant est soluble dans l'eau. Le contenu du ballon est largement dilué à l'eau, et la phase grasse qui décante, reprise par de l'éther sulfurique. Dans le cas du mélange acétylant ou de l'acide acétique la phase grasse est réunie dans de l'éther de pétrole après dilution à l'eau. La solution étherée est lavée à neutralité puis évaporée. Le produit gras est saponifié par KOH alcoolique 2N en large excès. Après dilution, la solution alcaline est acidifiée et les acides gras repris par l'éther sulfurique. La solution étherée est filtrée pour éliminer le sélénium qui a précipité lors de l'acidification, puis séchée.

Dans tous les cas la solution étherée amenée à une concentration d'environ 20 cm³/g est agitée pendant 16 h. avec 10 g de mercure.

B. — TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Les caractéristiques chimiques et les déterminations spectrographiques ont été faites dans les

conditions déjà décrites (1), habituellement utilisées dans ce laboratoire.

1) Déshydratation catalytique d'après (13).

On dissout dans 150 cm³ de benzène anhydre 500 mg de composé hydroxylé, ajoute 10 mg d'acide p. toluène sulfonique et porte à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement, on lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur Na_2SO_4 et évapore totalement le solvant sous pression réduite à basse température.

2) Séparation des acides hydroxylés par chromatographie sur couche mince.

L'échantillon à analyser préalablement méthylié est déposé (1 μl dans une solution chloroformique à 1 %) au bas d'une couche mince (0,25 mm) de kieselgel G (d'après Stahl). La plaque est portée à 140° pendant 2 h. pour provoquer la déshydratation des acides hydroxylés allyliques. Après refroidissement dans un exsiccateur en présence de desséchant on développe le chromatogramme par un mélange hexane/oxyde d'éthyle 2/3 vol/vol. puis révèle par carbonisation à 180° après pulvérisation d'une solution sulfurique de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. NAUDET, E. UCCIANI et A. PERETZ, *Revue Franç. Corps Gras*, 11, 247 (1964).
- (2) H.L. RILEY et H.A.C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 2342 (1932).
- (3) A. GUILLEMONAT, Thèse Sciences, Paris (1938).
- (4) N.N. MEL'NIKOV et S. ROKITSKAYA, *J. Gen. Chem. USSR*, 10, 1713 (1940).
- (5) G.R. WAITKINS et C.W. CLARK, *Chem. Revs.* 36, 235 (1945).
- (6) A. TURK, J.W. DAWSON et S. SOLOWAY, *Am. Paint. J.* 28, 9 (1943).
- (7) Y. WATANABÉ, Y. ITO et T. MATSUURA, *J. Sci. Hiroshima Univ. Sér. A* 20, 203 (1957).
- (8) N. RABJOHN, *Organic Reactions*, vol. V, chap. 8, John Wiley and Sons, Inc. Ed. New-York (1949).
- (9) J. COLONGE et M. REYMERNNIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 195 (1956).
- (10) J. JACQUES, G. OURISSON et C. SANDRIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1293 (1955).
- (11) M. NAUDET, A. CHECK EL KAR, S. BIASINI et J. PASERO, *Rev. Franç. Corps Gras* 12, 455 (1965).
- (12) A. TUBUL-PERETZ, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. Chim. France* (1966), sous presse.
- (13) E.F. JENNER et C.A. GROB, *Helv. Chim. Acta* 36, 1936 (1953).

(Manuscrit reçu à la rédaction le 6 - 12 - 1965)

HYFRAN

Hydrogénation Française - S. A. au capital de 2.240.000

LE SPÉCIALISTE DE L'HYDROGÉNATION

Tous travaux à façon du Laboratoire à l'Industrie

HYFRACID

Acides stéariques distillés de pression et d'hydrogénation - Indices d'iode de 6 à 0,1

HYFRANOL

Triglycérides hydrogénés (Suif - Ricin - Palme, etc.)

HYFOL

Acides oléiques bruts, mono ou bi-distillés

GLYCÉRINE CHIMIQUEMENT PURE - CODEX

ACIDES GRAS

Usine et Laboratoire : **BOUSSENS** (Haute-Garonne)
Service commercial : 69, rue Ampère - PARIS 17^e - 622-48-61 et 43-90

Consultez-nous, nous sommes à votre service